

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-329691

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

(21)Application number : 2001-132617

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

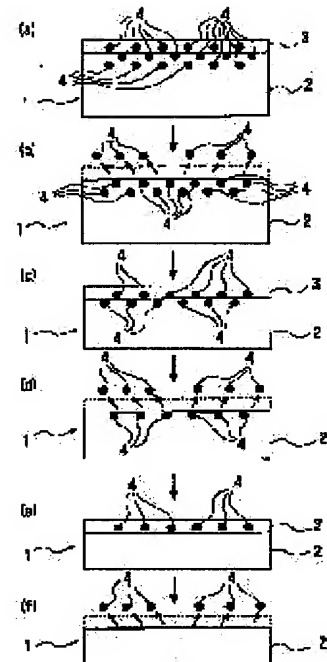
(72)Inventor : TANAKA NORIMICHI

## (54) METHOD OF CLEANING SILICON WAFER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of cleaning a silicon wafer which enables to lower the nickel concentration in a short time.

SOLUTION: An oxide film formation cleaning for forming an oxide film 3 on the surface of a silicon wafer 1, and an oxide film removal cleaning for removing the formed oxide film 3, are repeated several times with any other chemical cleaning interposed between the two cleaning processes. The oxide film formation cleaning is a process for forming the oxide film 3 using either ozone water, SC1 washings, or SC2 washings. The oxide film removal cleaning is a cleaning process for removing the oxide film 3 formed on the silicon wafer 1 using a hydrofluoric acid.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A cleaning method of a silicon wafer repeating oxide film formation washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer, and oxide-film-removal washing which removes a this formed oxide film two or more times without inserting other chemical washing.

[Claim 2]A cleaning method of the silicon wafer according to claim 1, wherein said oxide film formation washing is washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer using SC2 ozone water, SC1 penetrant remover, or a penetrant remover.

[Claim 3]A cleaning method of a silicon wafer repeating oxide film formation washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer using ozone water, and oxide-film-removal washing which removes a this formed oxide film two or more times.

[Claim 4]A cleaning method of the silicon wafer according to any one of claims 1 to 3, wherein said oxide-film-removal washing is washing which removes an oxide film of a silicon wafer surface using fluoric acid.

[Claim 5]A cleaning method of the silicon wafer according to any one of claims 1 to 4, wherein a rear stirrup of a process of repeating said oxide film formation washing and said oxide-film-removal washing performs SC1 washing and SC2 washing in front.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the cleaning method of a silicon wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art]For example, in the vapor phase growth process order which forms a silicon epitaxial layer on the main table side of a silicon single crystal substrate, The process of washing a silicon single crystal substrate or a silicon epitaxial wafer (henceforth [ a silicon single crystal substrate and a silicon epitaxial wafer are named generically, and ] a silicon wafer) is more generally than before performed. This washing is performed by an RCA cleaning method, for example. This RCA cleaning method is washing which combines suitably SC1 washing, SC2 washing, and DHF washing according to the purpose. Among these, SC1 washing is washing which uses the mixed liquor of an ammonia solution and hydrogen peroxide solution, and removes particles (particle) using electrostatic rebounding between particles, such as silicon, and silicon wafer in an alkali solution. SC2 washing is washing which ionizes and removes metal using the mixed liquor of chloride and hydrogen peroxide solution. DHF washing is washing which removes the natural oxidation film of a silicon surface using rare fluoric acid.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the above-mentioned RCA cleaning method takes very much washing time which is not easy to reducing nickel (nickel) concentration.

[0004]This invention was made in order to solve the above-mentioned technical problem, and an object of this invention is to provide the cleaning method of the silicon wafer to which nickel concentration can be reduced suitably.

[0005]

[Means for Solving the Problem]this invention person found out that nickel concentration could be reduced by washing a silicon wafer on the following conditions (conditions 1-3).

(Conditions 1) As a silicon wafer to be washed, the 6-inch silicon epitaxial wafer (nickel contamination level;  $(5.2-5.8) \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>) by which nickel contamination was carried out is used.

(Conditions 2) The following (1), (2), and (3) are used as a penetrant remover.

(1)SC1(1:1:5)

(2)SC2(1:1:20)

(3) fluoric acid (30%)

A drug solution for SC1 washing is mixed liquor of an ammonia solution (NH<sub>4</sub>OH water of 29% of concentration), and hydrogen peroxide solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> water of 31% of concentration) here, A drug solution for SC2 washing is mixed liquor of chloride (HCl of 36% of concentration), and hydrogen peroxide solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> water of 31% of concentration). A number in each parenthesis shows composition ratio. That is, as a drug solution for SC1 washing, composition ratio of NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O uses a thing of 1:1:5. As a drug solution for SC2 washing, composition ratio of HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O uses a thing of 1:1:20.

(Conditions 3) Let a washing flow of one cycle be the following flow (washing flow B).  
 SC1 washing → pure-water-rinsing x2 → fluoric acid washing → pure-water-rinsing x2 → SC1 washing x2 → pure-water-rinsing x2 → SC2 washing → pure-water-rinsing x2 -- here, suppose that SC1 washing, pure water rinsing, fluoric acid washing, and SC2 washing are performed every [ 3 ], respectively. "x2" means repeating twice.

[0006]When washing repeatedly on the above conditions, a changing situation of nickel concentration detected on the surface of a silicon wafer, i.e., the number dependency of washing cycles of nickel concentration, (it is to 7 cycle eye at the above-mentioned washing flow) is shown in drawing 3 (and graph of the washing flow B of drawing 6). it is shown in this drawing 3 (and drawing 6) -- as -- the above-mentioned washing flow -- 5 cycle \*\*\*\*\* -- nickel concentration can be made into less than a minimum-limit-of-detection value (for example,  $1.6 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>) by things. "ND (NonDetect)" means that it was not able to detect with measuring apparatus (nickel concentration should be less than a minimum-limit-of-detection value) by drawing 6. Nickel concentration is the value measured using an atomic absorption method altogether.

[0007]Only the conditions 2 are changed and nickel concentration of 1 cycle \*\*\*\*\* case is shown for the above-mentioned washing flow in drawing 4 and drawing 5. Among these, drawing 4 shows nickel concentration at the time of changing concentration of fluoric acid (1%, 2%, 3%, 5%, 30%). In the range whose fluoric acid concentration is 1% – 30% at least, it does not depend on concentration of fluoric acid for nickel concentration detected after washing so that a result of this drawing 4 may show. On the other hand, drawing 5 shows nickel concentration at the time of changing composition ratio of SC1 penetrant remover and SC2 penetrant remover. SC1 penetrant remover investigated a case where it was a case where composition ratio with NH<sub>4</sub> OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O is 1:1:5, and 4:1:20. SC2 penetrant remover investigated a case where it was a case where composition ratio of HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O is 1:1:20, and 1:1:5. In the range of composition ratio of this example at least, it does not depend for nickel concentration after washing on composition ratio of each penetrant remover (SC1 penetrant remover, SC2 penetrant remover) so that a result of this drawing 5 may show.

[0008]If an example is taken in the above thing, nickel concentration detected after washing. It turns out that nickel concentration detected after washing falls, so that it is not dependent on composition ratio of fluoric acid concentration, SC1 penetrant remover, and SC2 penetrant remover and this number of cycles increases depending on the number of repetition cycles of washing (for example, washing performed by the above-mentioned washing flow B).

[0009]From this, a mechanism in which nickel is removed from a silicon wafer is considered to be as follows. The silicon wafer 1 in the state where the oxide film 3 was formed in the surface of the main part 2 of a wafer is shown in drawing 1 (a). The main part 2 of a wafer consists of a silicon epitaxial layer formed, for example on a silicon single crystal substrate and this board. As shown in drawing 1 (a), the nickel 4 exists near an interface with the oxide film 3 on the main part 2 of a wafer of the silicon wafer 1, and this main part 2 of a wafer, In connection with etching the oxide film 3, for example by fluoric acid, and removing it, the nickel 4 which exists in this oxide film 3 is also removed from the silicon wafer 1 (drawing 1 (b)). Next, nickel which existed in the silicon wafer 1 is incorporated into the oxide film 3 at the same time it forms the oxide film 3 in the surface of the silicon wafer 1 again (the oxide film 3 is formed with SC1 penetrant remover in the case of the above-mentioned washing flow B), as shown in drawing 1 (c). The nickel 4 incorporated into this oxide film 3 is removed in connection with removing the oxide film 3 again (drawing 1 (d)). the nickel 4 which exists near the surface of the silicon wafer 1 by repeating such a washing process can be reduced gradually -- a result -- nickel concentration -- for example, less than a minimum-limit-of-detection value -- it can carry out .

[0010]Then, this invention person found out that nickel concentration could be reduced like the above by washing a silicon wafer on the following conditions (conditions 4-6).

It is the same as that of the condition 4. above-mentioned conditions 1.

Following (1) and (2) are applied as a condition 5. penetrant remover.

(1) Fluoric acid (1%)

(2) Ozone water (5 ppm)

It is considered as a washing flow (washing flow A) below condition 6.

{Fluoric acid washing (15 seconds) → ozone water washing (15 seconds)} x5 cycle repetition → pure water rinsing (3 minutes)

[0011] Thus, when repeating mutual washing with fluoric acid and ozone water 5 times, a changing situation of nickel concentration detected on the surface of a silicon wafer, i.e., the number dependency of washing cycles of nickel concentration, is shown in a graph of the washing flow A of drawing 6. As shown in this drawing 6, when applying the washing flow A, nickel concentration can be made into less than a minimum-limit-of-detection value by repeating washing of three cycles.

[0012] Then, a cleaning method of a silicon wafer of this invention repeats oxide film formation washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer, and oxide-film-removal washing which removes a this formed oxide film two or more times, without inserting other chemical washing.

[0013] As for oxide film formation washing, more specifically, it is preferred that it is washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer using SC2 ozone water, SC1 penetrant remover, or a penetrant remover. SC1 penetrant remover is mixed liquor of an ammonia solution and hydrogen peroxide solution, and SC2 penetrant remover is mixed liquor of chloride and hydrogen peroxide solution. Here, as long as it is washing (for example, pure water rinsing) of those other than chemical washing, it may carry out between oxide film formation washing and oxide-film-removal washing.

[0014] A cleaning method of a silicon wafer of this invention may be a repeating-two or more times-oxide film formation washing [ which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer using ozone water ], and oxide-film-removal washing which removes this formed oxide film cleaning method. In this cleaning method, other chemical washing processes may also be inserted between oxide film formation washing and oxide-film-removal washing if needed.

[0015] As for oxide-film-removal washing, more specifically, it is preferred that it is washing which removes an oxide film of a silicon wafer surface using fluoric acid.

[0016] As for a rear stirrup of a process of repeating oxide film formation washing and oxide-film-removal washing, it is preferred to perform SC1 washing and SC2 washing in front.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Below, the example of the desirable embodiment of the cleaning method of the silicon wafer concerning this invention is shown. By this embodiment, the oxide film 3 (drawing 1) is formed in the surface of the silicon wafer 1 (drawing 1) using ozone water ( $O_3$  water), and the example which removes this formed oxide film 3 using fluoric acid (HF) is explained.

[0018] An example of the desirable washing flow (it is considered as the washing flow C) of this embodiment is shown in drawing 2. As shown in this drawing 2, the silicon wafer 1 is dipped in a fluoric acid (HF) liquid chemical tub (for example, about 1% of concentration) at Step S1, Next, it is 3 cycle \*\*\*\*\*, for example about the process (repetition washing) of dipping the silicon wafer 1 taken out from this fluoric acid liquid chemical tub at Step S2 in an ozone water ( $O_3$  water) liquid chemical tub (for example, ozone level of about 5 ppm). Here, by dipping the silicon wafer 1 in a fluoric acid liquid chemical tub at Step S1, etching is performed and the oxide film 3 of the silicon wafer 1 surface is removed. Under the present circumstances, the nickel 4 in this oxide film 3 is also removed from the silicon wafer 1 with the oxide film 3. That is, Step S1 is equivalent to oxide-film-removal washing of this invention. By dipping the silicon wafer 1 in an ozone water liquid chemical tub at Step S2, the surface of the silicon wafer 1 oxidizes and an oxide film ( $SiO_2$ ) is formed. That is, Step S2 is equivalent to oxide film formation washing of this invention. The thickness of the oxide film formed at this step S2 is about 1 nm, the oxide film of thickness of this level can be formed by dipping the silicon wafer 10 in an ozone water drug solution layer about 10 second, and even if it dips more, thickness hardly changes. So, in this embodiment, the length of time to perform Step S2 is set, for example as 15 seconds, for

example. The length of time to perform Step S1 is also set as 15 seconds according to the length of time to perform Step S2. Since oxide films, such as a natural oxidation film, are formed in the surface of the silicon wafer before performing the washing process of this invention, in the washing flow C, it begins from oxide-film-removal washing instead of formation washing of an oxide film first.

[0019]repetition washing of such a step S1 and Step S2 -- for example, 3 cycle \*\*\*\* ((a) and the (1st step S1) of drawing 1.) (b), the (1st step S2), (c), the (2nd step S1), (d), the (2nd step S2), (e), the (3rd step S1), (f), and the (3rd step S2) -- by things. the nickel 4 in the silicon wafer 1 can be reduced gradually -- a result -- nickel concentration -- for example, less than a minimum-limit-of-detection value (for example,  $1.6 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>) -- it can carry out .

[0020]Next, at Step S3, the silicon wafer 1 which finished repetition washing (let this repetition washing be Step S10 hereafter) of this step S1 and Step S2 is dipped in a pure water tub, and pure water rinsing is carried out. Next, the silicon wafer 1 after Step S3 is dipped in SC1 liquid chemical tub in step S4, SC1 washing is performed, and particle is mainly removed. The composition ratio of NH<sub>4</sub> OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O of the drug solution for SC1 washing used here is a mixed drug solution of 1:1:5, for example. Next, at Step S5, the silicon wafer 1 after step S4 is dipped in a pure water tub, and pure water rinsing is carried out. This step S5 is repeated twice, for example. Next, the silicon wafer 1 after Step S5 is dipped in SC2 liquid chemical tub at Step S6, SC2 washing is performed, and metallic contamination (metallic contamination which is not nickel) is mainly removed. The composition ratio of HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O of the drug solution for SC2 washing used here is a mixed drug solution of 1:1:20, for example. Next, at Step S7, the silicon wafer 1 after Step S6 is dipped in a pure water tub, and pure water rinsing is carried out. This step S7 is repeated twice, for example. Next, the silicon wafer 1 after Step S7 is dried at Step S8.

[0021]For example, the above-mentioned step S10 (repetition washing) can be enough carried out here, if it is about 3 minutes in all. Then, according to time to perform this step 10, the length of time to perform the above-mentioned step S3 (pure water rinsing), step S4 (SC1 washing), Step S5 (pure water rinsing), Step S6 (SC2 washing), and Step S7 (pure water rinsing) is also set up in 3 minutes, respectively. Each of above-mentioned steps S1-S7 carry the silicon wafer 1 of two or more sheets, for example in the career made of a fluoro-resin, it is every career of this and dipping the silicon wafer 1 in each liquid chemical tub, and are put in block to the silicon wafer 1 of two or more sheets carried in the career, and are performed. That is, since the length of time to perform the above-mentioned step S10, Step S3, step S4, Step S5, Step S6, and Step S7 in addition to processing the washing flow of drawing 2 to what is called a batch type is made equal to 3 minutes, respectively, Many silicon wafers 1 can be efficiently washed to the silicon wafer 1 carried in each career by performing Step S10, Step S3, step S4, Step S5, Step S6, and Step S7 one by one in assembly line.

[0022]Oxide film formation washing (Step S2) which forms the oxide film 3 in the surface of the silicon wafer 1 according to the cleaning method of the silicon wafer of such an embodiment, Nickel concentration can be made into less than a minimum-limit-of-detection value in a short time by repeating oxide-film-removal washing (Step S1) which removes the formed this oxide film 3 two or more times, without inserting other chemical washing. In this embodiment, although it was made to perform oxide film formation washing (Step S2) using ozone water, for a certain reason, the rinse effect of removing fluoric acid to ozone water can also perform Step S2 after Step S1, without performing pure water rinsing, and is dramatically efficient. And since SC1 washing (step S4) and SC2 washing (Step S6) are also performed after repetition washing (Step S10) with oxide film formation washing (Step S2) and oxide-film-removal washing (Step S1), the surface particle and metal particles of the silicon wafer 1 are also removable.

[0023]Although the above-mentioned embodiment explained the example which performs oxide film formation washing using ozone water, this invention is good also as performing oxide film formation washing, using [ not only this but ] SC1 penetrant remover or SC2 penetrant remover for example. However, after performing pure water rinsing after oxide film formation washing in these cases, it is preferred to perform oxide-film-removal washing. Although the concentration

of fluoric acid at the time of performing oxide-film-removal washing was set up to about 1% in the above-mentioned embodiment, the concentration of fluoric acid may be changed suitably. For example, as shown in drawing 7, when the oxide film 30 (thickness is about 500 nm) for the prevention from autodoping is beforehand formed in the rear face of the silicon wafer 1, For example, it is good also as performing oxide-film-removal washing using fluoric acid of about 25% of concentration, and removing the oxide film for the prevention from autodoping by this oxide-film-removal washing. By this using the character of fluoric acid that the etch rate of an oxide film is large, so that concentration is high, and using fluoric acid (for example, about 25%) with comparatively high concentration, Compared with the oxide film 3 whose thickness is about 1 nm, the oxide film 30 with dramatically large thickness is also suitably removable.

[0024]

[Effect of the Invention]According to the cleaning method of the silicon wafer concerning this invention, nickel concentration can be reduced for a short time by repeating oxide film formation washing which forms an oxide film on the surface of a silicon wafer, and oxide-film-removal washing which removes the this formed oxide film two or more times, without inserting other chemical washing.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-329691

(P2002-329691A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 2

6 4 7

F I

H 0 1 L 21/304

テーマコード\* (参考)

6 4 2 A

6 4 7 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-132617(P2001-132617)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 田中 紀通

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半

導体株式会社磯部工場内

(74) 代理人 100093045

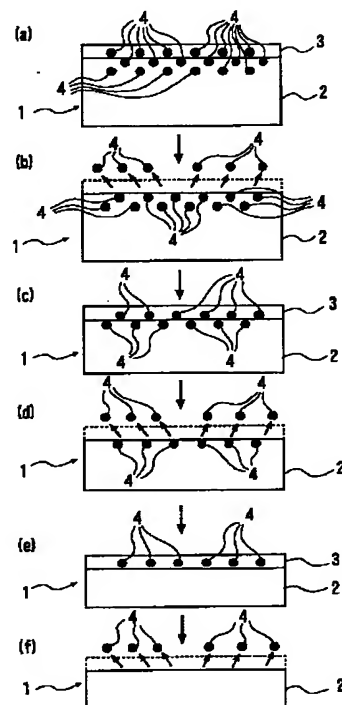
弁理士 荒船 良男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間でニッケル濃度を低下させることができるシリコンウェーハの洗浄方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウェーハ1の表面に酸化膜3を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜3を除去する酸化膜除去洗浄とを、他の薬液洗浄を挟まずに複数回繰り返す。酸化膜形成洗浄は、オゾン水、S C 1 洗浄液、S C 2 洗浄液のいずれかを用いて酸化膜3を形成する工程である。酸化膜除去洗浄は、前記酸化膜形成洗浄後のシリコンウェーハ1の酸化膜3をフッ酸を用いて除去する洗浄である。





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜を除去する酸化膜除去洗浄とを、他の薬液洗浄を挟まずに複数回繰り返すことを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法。

【請求項 2】 前記酸化膜形成洗浄は、オゾン水、SC1 洗浄液、SC2 洗浄液のいずれかを用いて、シリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する洗浄であることを特徴とする請求項 1 記載のシリコンウェーハの洗浄方法。

【請求項 3】 オゾン水を用いてシリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜を除去する酸化膜除去洗浄とを、複数回繰り返すことを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法。

【請求項 4】 前記酸化膜除去洗浄は、シリコンウェーハ表面の酸化膜をフッ酸を用いて除去する洗浄であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシリコンウェーハの洗浄方法。

【請求項 5】 前記酸化膜形成洗浄と前記酸化膜除去洗浄とを繰り返す工程の後又は前に、SC1 洗浄と SC2 洗浄とを行うことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のシリコンウェーハの洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウェーハの洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば、シリコン単結晶基板の主表面上にシリコンエピタキシャル層を形成する気相成長工程の前後においては、シリコン単結晶基板、あるいはシリコンエピタキシャルウェーハ（以下、シリコン単結晶基板とシリコンエピタキシャルウェーハを総称してシリコンウェーハという）を洗浄する工程が、従来より一般的に行われている。この洗浄は、例えば、RCA 洗浄法により行われる。この RCA 洗浄法とは、SC1 洗浄、SC2 洗浄、および DHF 洗浄を、目的に応じて適宜組み合わせる洗浄のことである。このうち、SC1 洗浄とは、アンモニア水と過酸化水素水との混合液を用い、アルカリ溶液中におけるシリコン等の微粒子とシリコンウェーハとの間の静電的反発を利用して微粒子（パーティクル）を除去する洗浄である。また、SC2 洗浄とは、塩酸と過酸化水素水との混合液を用い、金属をイオン化して除去する洗浄である。さらに、DHF 洗浄とは、希フッ酸を用いて、シリコン表面の自然酸化膜を除去する洗浄である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の RCA 洗浄法では、Ni（ニッケル）濃度を低下させるのは容易ではなく、非常に多くの洗浄時間を要する。

【0004】 本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、好適にニッケル濃度を低下させることが

できるシリコンウェーハの洗浄方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、以下のような条件（条件 1～3）でシリコンウェーハを洗浄することで、ニッケル濃度を低減することができるを見出した。

（条件 1）被洗浄シリコンウェーハとして、ニッケル汚染された 6 インチのシリコンエピタキシャルウェーハ（ニッケル汚染レベル； $(5.2 \sim 5.8) \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>）を使用する。

（条件 2）洗浄液として次の（1）、（2）、（3）を使用する。

（1）SC1（1：1：5）

（2）SC2（1：1：20）

（3）フッ酸（30%）

ここで、SC1 洗浄用の薬液は、アンモニア水（濃度 29%の NH<sub>4</sub>OH 水）と過酸化水素水（濃度 31%の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水）との混合液であり、SC2 洗浄用の薬液は、塩酸（濃度 36%の HCl）と過酸化水素水（濃度 31%の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水）との混合液である。それぞれのかつこの数字は組成比を示すものである。すなわち、SC1 洗浄用の薬液としては、NH<sub>4</sub>OH と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の組成比が 1：1：5 のものを用いる。SC2 洗浄用の薬液としては、HCl と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の組成比が 1：1：20 のものを用いる。

（条件 3）1 サイクルの洗浄フローを次のフロー（洗浄フロー B）とする。

SC1 洗浄→純水リンス×2→フッ酸洗浄→純水リンス×2→SC1 洗浄×2→純水リンス×2→SC2 洗浄→純水リンス×2

ここで、SC1 洗浄、純水リンス、フッ酸洗浄、SC2 洗浄は、それぞれ 3 分ずつ行うこととする。また、「×2」とは、2 回繰り返すことを意味する。

【0006】 以上のような条件で繰り返し洗浄する際にシリコンウェーハの表面で検出されるニッケル濃度の変化状況、すなわち、ニッケル濃度の洗浄サイクル数依存性（上記洗浄フローで 7 サイクル目まで）を図 3（および図 6 の洗浄フロー B のグラフ）に示す。この図 3（および図 6）に示すように、上記の洗浄フローを 5 サイクル繰り返すことで、ニッケル濃度を検出下限値（例えば  $1.6 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>）未満にすることができる。なお、図 6 にて、「ND（Non Detect）」とは、測定機により検出できなかったこと（ニッケル濃度が検出下限値未満であること）を意味する。なお、ニッケル濃度は全て、原子吸光分析法を用いて測定した値である。

【0007】 また、条件 2 だけを変更して上記洗浄フローを 1 サイクル行った場合のニッケル濃度を図 4 および図 5 に示す。このうち図 4 は、フッ酸の濃度を変えた

(1%、2%、3%、5%、30%) 場合のニッケル濃度を示す。この図 4 の結果から分かるように、洗浄後に検出されるニッケル濃度は、少なくともフッ酸濃度が 1%~30% の範囲では、フッ酸の濃度に依存しない。他方、図 5 は SC1 洗浄液および SC2 洗浄液の組成比を変えた場合のニッケル濃度を示す。なお、SC1 洗浄液は、 $\text{NH}_4\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  との組成比が 1:1:5 の場合と 4:1:20 の場合とを調べた。また、SC2 洗浄液は  $\text{HCl}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の組成比が 1:1:20 の場合と 1:1:5 の場合とを調べた。この図 5 の結果から分かるように、洗浄後のニッケル濃度は、少なくともこの例の組成比の範囲では、各洗浄液 (SC1 洗浄液、SC2 洗浄液) の組成比に依存しない。

【0008】以上のことを鑑みると、洗浄後に検出されるニッケル濃度は、フッ酸濃度、SC1 洗浄液ならびに SC2 洗浄液の組成比などには依存せず、洗浄 (例えば上記洗浄フロー B で行う洗浄) の繰り返しサイクル数に依存し、このサイクル数が増えるほど、洗浄後に検出されるニッケル濃度が低下することが分かる。

【0009】このことから、シリコンウェーハからニッケルが除去される仕組みは、以下の様であると考えられる。図 1 (a) には、ウェーハ本体 2 の表面に酸化膜 3 が形成された状態のシリコンウェーハ 1 を示す。なお、ウェーハ本体 2 は、例えばシリコン単結晶基板と該基板上に形成されたシリコンエピタキシャル層とからなる。図 1 (a) に示すように、ニッケル 4 は、シリコンウェーハ 1 のウェーハ本体 2 とこのウェーハ本体 2 上の酸化膜 3 との界面付近に存在し、酸化膜 3 を、例えばフッ酸によりエッチングして除去するのに伴い、該酸化膜 3 中に存在するニッケル 4 もシリコンウェーハ 1 から除去される (図 1 (b))。次に、図 1 (c) に示すように、再びシリコンウェーハ 1 の表面に酸化膜 3 を形成すると同時に (上記洗浄フロー B の場合、酸化膜 3 は SC1 洗浄液により形成される)、シリコンウェーハ 1 中に存在していたニッケルが酸化膜 3 中へ取り込まれる。この酸化膜 3 中に取り込まれたニッケル 4 は、再び酸化膜 3 を除去するのに伴い除去される (図 1 (d))。このような洗浄工程を繰り返すことにより、シリコンウェーハ 1 の表面近傍に存在するニッケル 4 を徐々に減らしていくことができ、結果、ニッケル濃度を、例えば検出下限値未満にすることができる。

【0010】そこで、本発明者は、次の条件 (条件 4~6) でシリコンウェーハを洗浄することで、上記と同様にニッケル濃度を低減することができることを見出した。

条件 4. 上記条件 1 と同様。

条件 5. 洗浄液として以下の (1)、(2) を適用する。

(1) フッ酸 (1%)

(2) オゾン水 (5 ppm)

条件 6. 以下の洗浄フロー (洗浄フロー A) とする。

{フッ酸洗浄 (15 秒) → オゾン水洗浄 (15 秒)} × 5 サイクル繰り返し → 純水リンス (3 分)

【0011】このように、フッ酸とオゾン水との交互洗浄を 5 回繰り返し返す際にシリコンウェーハの表面で検出されるニッケル濃度の変化状況、すなわち、ニッケル濃度の洗浄サイクル数依存性を図 6 の洗浄フロー A のグラフに示す。この図 6 に示すように、洗浄フロー A を適用する場合、3 サイクルの洗浄を繰り返すことで、ニッケル濃度を検出下限値未満にすることができる。

【0012】そこで、本発明のシリコンウェーハの洗浄方法は、シリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜を除去する酸化膜除去洗浄とを、他の薬液洗浄を挟まずに複数回繰り返すことを特徴とする。

【0013】酸化膜形成洗浄は、より具体的には、オゾン水、SC1 洗浄液、SC2 洗浄液のいずれかを用いて、シリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する洗浄であることが好ましい。なお、SC1 洗浄液とは、アンモニア水と過酸化水素水との混合液であり、SC2 洗浄液とは、塩酸と過酸化水素水との混合液である。ここで、薬液洗浄以外の洗浄 (例えば純水リンス) であれば、酸化膜形成洗浄と酸化膜除去洗浄との間に行っても良い。

【0014】また、本発明のシリコンウェーハの洗浄方法は、オゾン水を用いてシリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜を除去する酸化膜除去洗浄とを、複数回繰り返すこと洗浄方法であっても良い。この洗浄方法では、必要に応じて酸化膜形成洗浄と酸化膜除去洗浄との間に他の薬液洗浄工程を挟んでも良い。

【0015】酸化膜除去洗浄は、より具体的には、シリコンウェーハ表面の酸化膜をフッ酸を用いて除去する洗浄であることが好ましい。

【0016】さらに、酸化膜形成洗浄と酸化膜除去洗浄とを繰り返す工程の後又は前に、SC1 洗浄と SC2 洗浄とを行うことが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るシリコンウェーハの洗浄方法の好ましい実施の形態の例を示す。この実施の形態では、オゾン水 ( $\text{O}_3$  水) を用いてシリコンウェーハ 1 (図 1) の表面に酸化膜 3 (図 1) を形成し、この形成した酸化膜 3 をフッ酸 (HF) を用いて除去する例について説明する。

【0018】この実施の形態の好ましい洗浄フロー (洗浄フロー C とする) の一例を図 2 に示す。この図 2 に示すように、ステップ S1 にてシリコンウェーハ 1 をフッ酸 (HF) 薬液槽 (例えば濃度 1% 程度) に浸し、次に、このフッ酸薬液槽から取り出したシリコンウェーハ 1 をステップ S2 にてオゾン水 ( $\text{O}_3$  水) 薬液槽 (例えばオゾン濃度 5 ppm 程度) に浸す、といった工程 (繰

り返し洗浄)を、例えば3サイクル繰り返す。ここで、ステップS1にてシリコンウェーハ1をフッ酸薬液槽に浸すことにより、エッチングが行われ、シリコンウェーハ1表面の酸化膜3が除去される。この際、酸化膜3とともに、該酸化膜3中のニッケル4もシリコンウェーハ1から除去される。つまりステップS1は、本発明の酸化膜除去洗浄に相当する。また、ステップS2にてシリコンウェーハ1をオゾン水薬液槽に浸すことにより、シリコンウェーハ1の表面が酸化され、酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が形成される。つまり、ステップS2は、本発明の酸化膜形成洗浄に相当する。このステップS2にて形成される酸化膜の膜厚は1nm程度であり、この程度の膜厚の酸化膜は、シリコンウェーハ10をオゾン水薬液層に約10秒程度浸すことで形成することができ、それ以上浸しても膜厚はほとんど変化しない。そこで、本実施形態では、例えば、ステップS2を行う時間の長さは、例えば15秒に設定する。また、ステップS1を行う時間の長さも、ステップS2を行う時間の長さに合わせて例えば15秒に設定する。なお、本発明の洗浄工程を行う前のシリコンウェーハの表面には、自然酸化膜等の酸化膜が形成されているため、洗浄フローCでは、先ず、酸化膜の形成洗浄ではなく、酸化膜除去洗浄から始まる。

【0019】このようなステップS1とステップS2の繰り返し洗浄を例えば3サイクル行う(図1の(a))

(1回目ステップS1)、(b)(1回目ステップS2)、(c)(2回目ステップS1)、(d)(2回目ステップS2)、(e)(3回目ステップS1)、(f)(3回目ステップS2))により、シリコンウェーハ1中のニッケル4を徐々に減らしていくことができ、結果、ニッケル濃度を、例えば検出下限値(例えば、 $1.6 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ )未満にすることができる。

【0020】次に、このステップS1とステップS2の繰り返し洗浄(以下、この繰り返し洗浄をステップS10とする)を終えたシリコンウェーハ1を、ステップS3にて純水槽に浸して純水リンスする。次に、ステップS3後のシリコンウェーハ1をステップS4にてSC1薬液槽に浸してSC1洗浄を行い、主にパーティクルを除去する。なお、ここで用いるSC1洗浄用の薬液は、NH<sub>4</sub>OHとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの組成比が、例えば1:1:5の混合薬液である。次に、ステップS4後のシリコンウェーハ1をステップS5にて純水槽に浸して純水リンスする。このステップS5を、例えば2回繰り返す。次に、ステップS5後のシリコンウェーハ1をステップS6にてSC2薬液槽に浸してSC2洗浄を行い、主に金属汚染(ニッケルではない金属汚染)を除去する。なお、ここで用いるSC2洗浄用の薬液は、HClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの組成比が、例えば1:1:20の混合薬液である。次に、ステップS6後のシリコンウェーハ1を

ステップS7にて純水槽に浸して純水リンスする。このステップS7を、例えば2回繰り返す。次に、ステップS7後のシリコンウェーハ1をステップS8にて乾燥する。

【0021】ここで、上記のステップS10(繰り返し洗浄)は、例えば、全部で3分程度もあれば十分行うことが可能である。そこで、このステップ10を行う時間に合わせて、上記のステップS3(純水リンス)、ステップS4(SC1洗浄)、ステップS5(純水リンス)、ステップS6(SC2洗浄)、ステップS7(純水リンス)を行う時間の長さも、それぞれ例えば3分に設定する。さらに、上記の各ステップS1~S7は、例えばフッ素樹脂製のキャリアに複数枚のシリコンウェーハ1を搭載し、このキャリアごと、各薬液槽にシリコンウェーハ1を浸すことで、キャリアに搭載された複数枚のシリコンウェーハ1に対し一括して行う。つまり、図2の洗浄フローを、いわゆるバッチ式に処理するのに加え、上記ステップS10、ステップS3、ステップS4、ステップS5、ステップS6、ステップS7を行う時間の長さを、それぞれ3分と等しくするので、各キャリアに搭載されたシリコンウェーハ1に対し、流れ作業的にステップS10、ステップS3、ステップS4、ステップS5、ステップS6、ステップS7を順次行うことにより、多数のシリコンウェーハ1を効率的に洗浄することができる。

【0022】このような実施の形態のシリコンウェーハの洗浄方法によれば、シリコンウェーハ1の表面に酸化膜3を形成する酸化膜形成洗浄(ステップS2)と、該形成した酸化膜3を除去する酸化膜除去洗浄(ステップS1)とを、他の薬液洗浄を挟まずに複数回繰り返すことにより、短時間でニッケル濃度を検出下限値未満にすることができる。また、本実施の形態では、酸化膜形成洗浄(ステップS2)を、オゾン水を用いて行うようにしたが、オゾン水にはフッ酸を除去するリンス効果もあるため、ステップS1の後、純水リンスを行わずにステップS2を行うことができ、非常に効率が良い。しかも、酸化膜形成洗浄(ステップS2)と酸化膜除去洗浄(ステップS1)との繰り返し洗浄(ステップS10)の後にSC1洗浄(ステップS4)およびSC2洗浄(ステップS6)も行うので、シリコンウェーハ1の表面のパーティクルや金属微粒子も除去できる。

【0023】なお、上記の実施の形態では、オゾン水を用いて酸化膜形成洗浄を行う例について説明したが、本発明はこれに限らず、例えばSC1洗浄液あるいはSC2洗浄液を用いて酸化膜形成洗浄を行うこととしても良い。ただし、これらの場合には、酸化膜形成洗浄の後、純水リンスを行ってから、酸化膜除去洗浄を行うことが好ましい。また、上記の実施の形態では、酸化膜除去洗浄を行う際のフッ酸の濃度を1%程度に設定したが、フッ酸の濃度は適宜変更して良い。例えば図7に示すよう

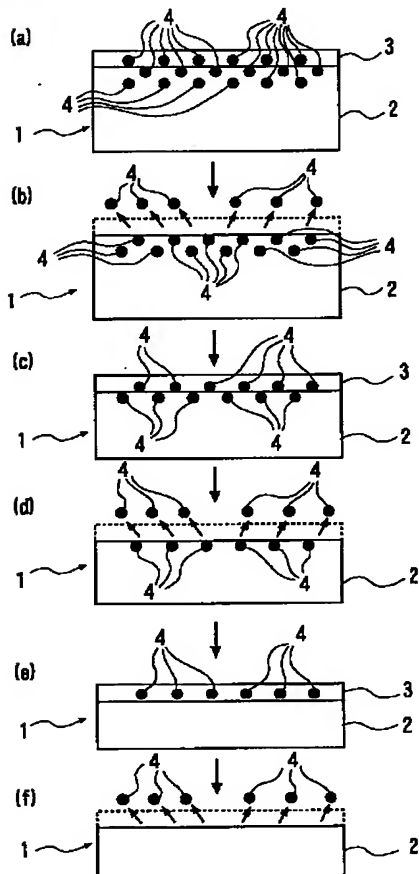
にシリコンウェーハ 1 の裏面に、オートドーピング防止用の酸化膜 30（例えば、膜厚が 500 nm 程度）が予め形成されている場合には、例えば 25% 程度の濃度のフッ酸を用いて酸化膜除去洗浄を行い、この酸化膜除去洗浄にてオートドーピング防止用の酸化膜も除去することとしても良い。これは、濃度が高いほど酸化膜のエッチング速度が大きいというフッ酸の性質を利用したものであり、比較的濃度の高い（例えば 25% 程度の）フッ酸を用いることにより、膜厚が 1 nm 程度の酸化膜 3 と比べて非常に膜厚の大きい酸化膜 30 をも好適に除去することができ

#### 【0024】

【発明の効果】本発明に係るシリコンウェーハの洗浄方法によれば、シリコンウェーハの表面に酸化膜を形成する酸化膜形成洗浄と、該形成した酸化膜を除去する酸化膜除去洗浄とを、他の薬液洗浄を挟まずに複数回繰り返すことにより、短時間でニッケル濃度を低下させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】



\* 【図 1】本発明の洗浄方法によりシリコンウェーハからニッケル (Ni) が除去される仕組みを説明するための一連の模式図である。

【図 2】本発明の洗浄方法のフローの一例を示す模式図である。

【図 3】ニッケル濃度の洗浄サイクル数依存性を示す図である。

【図 4】ニッケル濃度のフッ酸濃度依存性を示す図である。

【図 5】ニッケル濃度の SC1 洗浄用の薬液と SC2 洗浄用の薬液の組成比依存性を示す図である。

【図 6】本発明の洗浄フローのサイクル数と、洗浄後のニッケル濃度との相関を示す図である。

【図 7】裏面にオートドーピング防止用の酸化膜を有するシリコンウェーハを示す概略断面図である。

#### 【符号の説明】

1 シリコンウェーハ

3 酸化膜

\* 30 オートドーピング防止用の酸化膜

【図 3】

単位: $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>							
洗浄サイクル数	1	2	3	4	5	6	7
ニッケル濃度	3.60	0.53	0.55	0.35	0.22	<0.16	<0.16

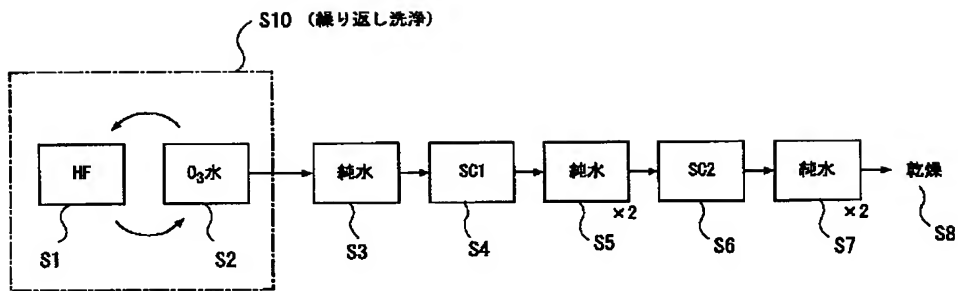
【図 4】

単位: $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>					
フッ酸濃度	1%	2%	3%	5%	30%
ニッケル濃度	2.80	3.60	3.20	3.60	3.60

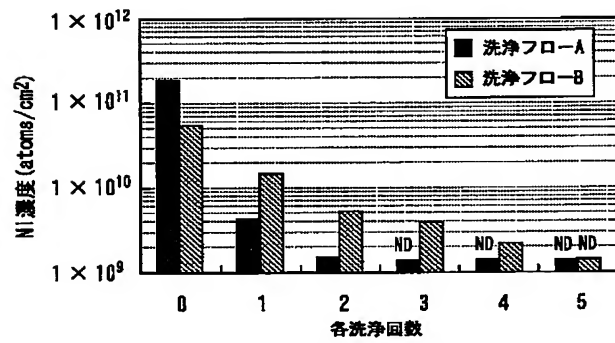
【図 5】

単位: $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>		
SC1組成 (NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O)	1:1:5	4:1:20
SC2組成 (HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O)	1:1:20	1:1:5
ニッケル濃度	1.50	1.66

【図 2】



【図 6】



【図 7】

